

использование других растворителей может привести к снижению потерь лактида и гликолида, что выгодно с экономической точки зрения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фомин В.А., Гузев В.В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования: Учебное пособие. 2001. №2. 42 с.
2. Вечканов Е.М. Внуков В.В. Биофизика биополимеров: Учебное пособие. 2010. — 40 с.
3. Тасекеев М.С. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК/ Тасекеев М.С., Еремеева. — Аналит. Обзор.- Алматы.: НЦ НТИ, 2009.- 200 с.
4. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе: Учебное пособие. — М. — Л.: Химия. 1964. — 784 с.: ил.
5. Марычев С.Н., Калинин Б.А. Полимеры в медицине. Учебн. Пос. /Владим. гос. ун-т. — Владимир.: ВГУ. 2001. — 68 с.
6. Anderson J.M. Biological responses to materials // Annu. Rev. Mater. Res. 2001, 31: p. 81–110
7. Яркова А. В., Глотова В. Н., Новиков В. Т. Синтез гликолида // Химия и химическая технология в XXI веке. Том 2. 2012. С. 267 — 268.

8. Barskaya I.G., LyudvigYe.B., Tarasovs G., GovorskiiYu.K. Cationic copolymerization of glycolide with dilactide // J. Polymer science U.S.S.R. 1983. P. 1497 — 1503.

9. S.I. Moon, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura, C.W. Lee. Synthesis and properties of high molecular weight poly(L-lactic acid) by melt/solid polycondensation under different reaction conditions // High Perform Polym, 2001. V. 13 . P. 189 — 196

10. C. Wang, H. Li, X. Zhao. Ring opening polymerization of L-lactide initiated by creatinine // Biomaterials. 2004. V. 25. P. 5797–5801

11. Иженбина Т. Н., Глотова В.Н., Яркова А. В. Очистка лактида и гликолида // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием, - Томск.: Изд-во ТПУ. 2013. с. 133-135.

12. Zhen Chen, Chuang Xie, Zhao Xu, Yongli Wang, Haiping Zhao, Hongxun Hao Determination and Correlation of Solubility Data and Dissolution Thermodynamic of L-Lactide in Different Pure Solvents // J. Chemical and Engineering Data 2013. 58. P. 143-150.

УДК 544.228

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОРОШКИ НИКЕЛЯ: ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

Лапсина П.В., Кагакин Е.И., Додонов В.Г., Пугачев В.М., Созинов С.А.

В работе рассмотрена возможность получения наноструктурированного порошка никеля путем восстановления труднорастворимого карбоната никеля. Изучено влияние температурных, концентрационных факторов и стабилизаторов на формообразующие характеристики наноструктурированных порошков никеля.

Ключевые слова: никель, наноструктурированные порошки, восстановление, гидразин.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует множество способов получения наноразмерных и наноструктурированных металлических порошков. Принципиально все методы получения нанопорошков можно разделить на две большие группы: физические и химические. Наиболее распространенным методом является химическое восстановление. Широко распространение метода связано с его простотой и доступностью. Процесс химического восстановления зависит от многих факторов: подбора пары окислитель-восстановитель, концентрации реагентов, температуры и т.д. В качестве исходных соединений металлов

обычно используют их соли, в качестве восстановителей – гидразин, алюмогидриды, борогидриды, гипофосфиты, формальдегид, соли щавелевой и винной кислот и др. Также существенное влияние на процесс оказывают рН среды, температура, диффузионные и сорбционные характеристики [1].

Однако интерес представляет получение наноразмерных и наноструктурированных металлических порошков не только из растворов солей металлов, но и непосредственно из нерастворимых фаз. В данной работе изучена возможность получения наноструктурированных порошков никеля из труднорастворимого карбоната никеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наноструктурированные порошки никеля получали методом восстановления труднорастворимого карбоната никеля водным раствором гидразингидрата в естественной щелочной среде восстановителя без дополнительного подщелачивания. Достоинством данного восстановителя является то, что продукты окисления гидразина не загрязняют получаемые наноструктурированные порошки никеля.

При получении образцов варьируемыми факторами были концентрация восстановителя, температура процесса, наличие стабилизирующих добавок.

Восстановление проводили в диапазоне температур от комнатной до 95 °С. Концентрация восстановителя составляла от 0,2 до 2,5 моль/л при мольном отношении гидразина к количеству никеля в составе исходной соли от 1 до 15. Полученные металлические порошки промывались декантацией дистиллированной водой, высушивались при комнатной температуре и хранились в герметичной полиэтиленовой упаковке.

Для предотвращения коагуляции наноструктурированных порошков никеля в реакционный объем добавляли органические стабилизаторы различной концентрации. В качестве стабилизаторов использовали желатину и поливиниловый спирт (ПВС).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП КемНЦ СО РАН и КемГУ. Фазовый состав и нанокристаллическую структуру порошков исследовали методом широкоугольной рентгенографии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР, дифрактометр КРМ-1) [2–4]. Дифрактограммы для рентгенофазового анализа (РФА) получены на дифрактометре ДРОН-3.0. Информация о дисперсности и форморазмерных характеристиках наноструктурированных порошков получена с использованием комплекса рентгеновских дифракционных методов, метода растровой электронной микроскопии (РЭМ, сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM6390 SEM с приставкой для элементного анализа JED 2300).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для процесса восстановления труднорастворимого карбоната никеля до металла была определена оптимальная концентрация восстановителя, которая составила 0,6 моль/л. При такой концентрации процесс восстановления исходного карбоната в естест-

венной щелочной среде гидразингидрата протекает до конца. Уменьшение концентрации восстановителя приводит к значительному замедлению процесса образования никеля и неполному восстановлению исходной соли. Увеличение же концентрации выше 0,6 моль/л не приводит к значительному увеличению эффективности процесса, как по полноте протекания, так и по скорости.

Установлено, что скорость процесса восстановления сильно зависит от температуры. При комнатной температуре восстановление до металлического никеля протекает чрезвычайно медленно (в течение нескольких суток). При повышении температуры до 95°С скорость процесса резко увеличивается и в этом случае время полного восстановления составляет около 40 мин. Оптимальным как по скорости, так и по степени превращения был выбран интервал температур 80–95°С.

Результаты исследования методом РЭМ показали, что порошки, синтезированные при различных температурах, представляют собой агломераты, преимущественно сферической формы с диаметром от 0,5 мкм, состоящие из наноразмерных структур. С повышением температуры от комнатной до 95°С наблюдается уменьшение размера агломератов частиц металлического никеля в 10–20 раз (Рисунок 1).

Содержание никеля, определенное методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС), во всех полученных образцах составляет более 95 масс. %, остальная доля приходится на кислород. Согласно результатам, полученным методом РФА, все порошки представляют собой рентгенографически чистый никель, оксидных или гидроксидных фаз не обнаружено.

Результаты малоуглового рентгеновского исследования порошков никеля, полученных при различных температурах, показывают, что их дисперсная структура характеризуется бимодальным распределением неоднородностей по размерам (Рисунок 2а). Аналогичные распределения характерны и для наноструктурированных порошков кобальта, получаемых химическим восстановлением малорастворимого карбоната [5, 6]. Первый пик функции распределения, по-видимому, соответствующий отдельным нанокристаллитам, с повышением температуры сужается и заметно смещается в сторону меньших размеров, при этом средний размер частиц уменьшается примерно в 2,5 раза (Рисунок 2б). Второй пик, более широкий и пологий, находящийся в области 150–700 нм, вероятнее всего, имеет агрегационную природу и

характеризует размеры агломератов исходных нанокристаллитов. При повышении температуры также наблюдается смещение положения второго максимума в сторону меньших размеров, хотя и незначительное.

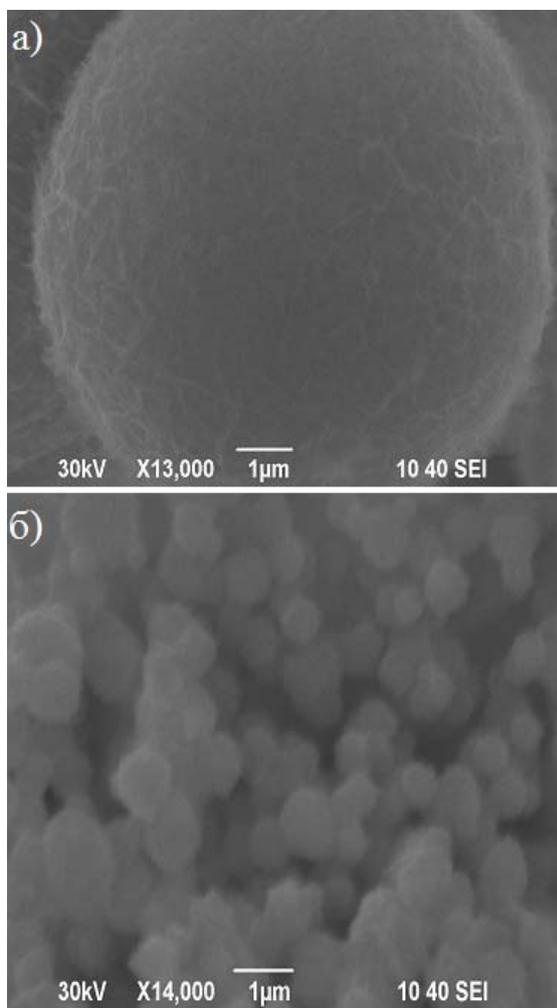


Рисунок 1 – Растровые электронные микрофотографии частиц никеля, полученных при температуре 40°C (а) и 95°C (б).

Для стабилизации полученного металлического никеля в реакционный объем добавляли органические стабилизаторы, в качестве которых использовали желатину и ПВС. Было установлено, что желатина не подходит в качестве стабилизатора, т.к. процесс восстановления труднорастворимого карбоната никеля до металлического никеля протекает чрезвычайно медленно и неполно. Такое явление может быть связано с капсулированием желатиной кристаллов карбоната никеля, создающим стерические затруднения для восстановителя. При добавлении ПВС в качестве стабилизирующей добавки происходит полное восстановление труднорастворимой соли до металлического никеля.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2014

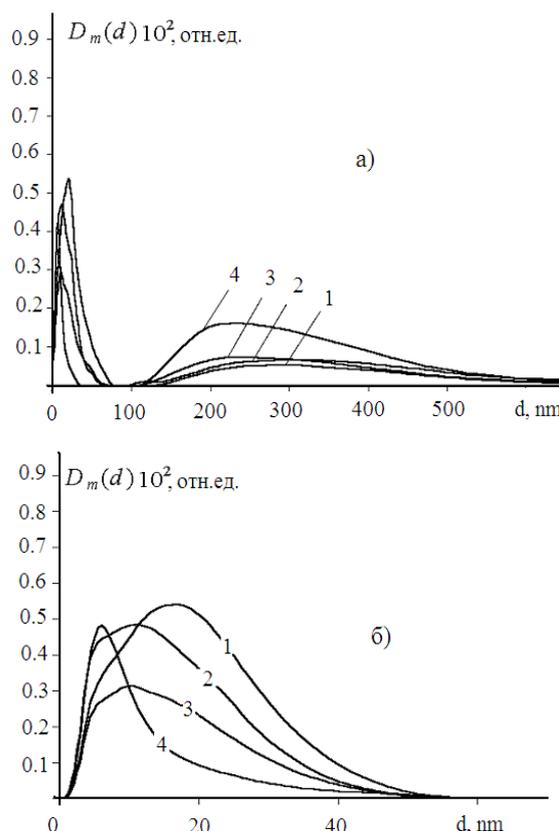


Рисунок 2 – Массовые функции распределения частиц никеля по размерам, полученных при температуре 30°C (1), 40°C (2), 60°C (3) и 80°C(4): а) общий вид функций распределения; б) функции распределения этих же образцов в области малых размеров, характеризующие отдельные кристаллиты.

Было проведено исследование влияния температуры получения в присутствии ПВС на характеристики получаемых продуктов восстановления карбоната никеля. С увеличением температуры для образцов никеля, получаемых с использованием ПВС в качестве стабилизирующей добавки, наблюдаются такие же закономерности, как и для частиц никеля, получаемого без использования стабилизатора (Рисунок 3).

Использование ПВС при температурах до 60°C приводит к уменьшению средневзвешенного размера частиц никеля d_0 , рассчитанного по первому максимуму, а также увеличению средневзвешенного размера количества агломератов. При дальнейшем увеличении температуры значения данных параметров имеют тенденцию к выравниванию значений. Таким образом, можно говорить о том, что ПВС способен обеспечивать регулирование процессов образования и агломерации металлических частиц никеля, получае-

мым данным способом, однако получение необходимо проводить при определенной температуре. В данном исследовании оптимальной температурой является 60°C – при ней обеспечивается и удовлетворительная скорость процесса образования металлических частиц и в достаточной мере проявляется эффект стабилизации.

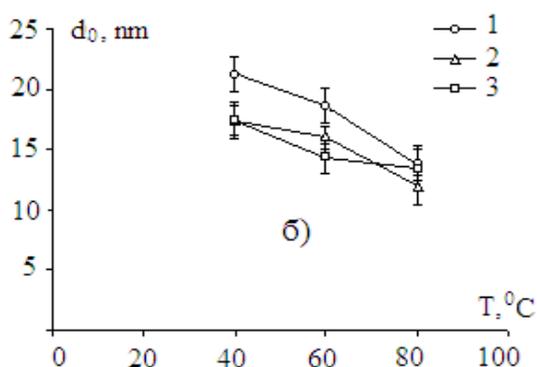
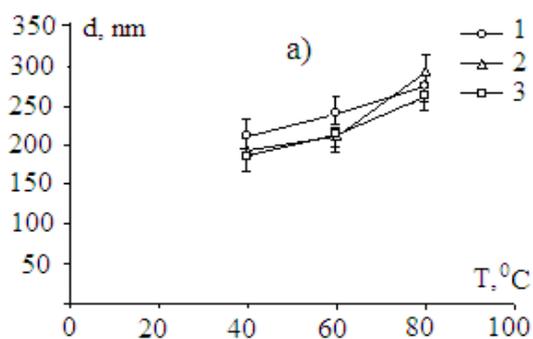


Рисунок 3 – Изменение средневзвешенного размера частиц никеля, рассчитанного по всей кривой $Dm(d)$ (а) и по первому максимуму функции $Dm(d)$ (б) методом МУР в зависимости от температуры: 1 – получение никеля без стабилизатора; 2 – получение никеля в присутствии ПВС 0,3 масс. %; 3 – получение никеля в присутствии ПВС 0,2 масс. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализована методика получения наноструктурированных порошков никеля из труднорастворимого карбоната никеля. Опреде-

лена оптимальная концентрация восстановителя, которая составила 0,6 моль/л. Согласно результатам РФС содержание никеля, полученного данным способом, оценивается более 95 масс.%. Установлено, что эффективность процесса восстановления, а также размерные характеристики никеля, зависят от температуры процесса. При увеличении температуры до 95°C время восстановления сокращается от нескольких суток до 40 мин, при этом размер частиц никеля (как нанокристаллитов, так и агломератов) тоже заметно уменьшается. Использование ПВС в качестве стабилизатора приводит к уменьшению размера наночастиц никеля, однако этот эффект отчетливо наблюдается при температуре 60°C , при увеличении температуры разница в размерах уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия – М: МГУ, 2003., 288 с.
2. Додонов В.Г. Применение малоуглового рассеяния для анализа структуры неоднородных материалов. Пакет прикладных программ // IX Международн. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов РФХ-9. Тез. докл. – 1996. – С. 139-140.
3. Dodonov V.G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data // Z. Kristallogr. Suppl. issue. – 1991. – №4. – Р. 102.
4. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986., 210 с.
5. Лапсина П.В., Додонов В.Г., Пугачев В.М., Кагакин Е.И. Получение ультрадисперсного кобальта восстановлением кристаллического карбоната кобальта // Вестник КемГУ. – 2012. – Т. 1, №4(52). – С. 272-276.
6. Лапсина П.В., Кагакин Е.И., Додонов В.Г., Пугачев В.М. Химическое восстановление малорастворимых солей никеля и кобальта с получением наноструктурированных металлов // Бултеровские сообщения. – 2012. – Т. 32, №13. – С. 55-59.